

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64227

(P 2 0 0 1 - 6 4 2 2 7 A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001. 3. 13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C07C 51/25		C07C 51/25	
51/44		51/44	
57/05		57/05	
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願2000-222102 (P 2000-222102)	(71) 出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル バニア州 フィラデルフィア, インディペ ンデンス モール ウェスト 100
(22) 出願日	平成12年7月24日 (2000. 7. 24)	(72) 発明者	ジェームズ・エドワード・エルダー アメリカ合衆国テキサス州77096, ヒュー ストン, ダムフライズ・ドライブ・5643
(31) 優先権主張番号	6 0 / 1 4 5 3 0 8	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外2名)
(32) 優先日	平成11年7月23日 (1999. 7. 23)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

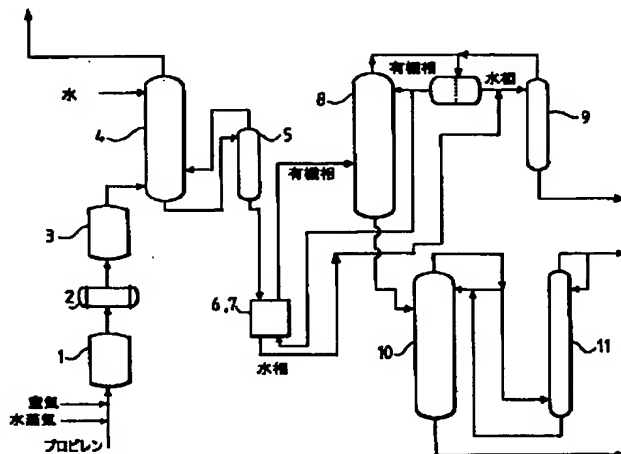
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された能力を有する、プロピレンからアクリル酸を製造し、精製する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 能力の改良された、プロピレンからのアクリル酸製造・精製方法を提供する。

【解決手段】 A) 7 vol %より多いプロピレン、酸素、水蒸気、不活性ガスを含む反応組成物を、触媒を充填した複数の接触管を有する第一反応器1に供給し、B) アクロレインを含む混合生成ガスを形成し、C) アクロレインを含む混合生成ガスを熱交換器2で冷却し、D) 冷却したアクロレインを含む生成混合ガスを触媒が充填された複数の接触管を有する第二反応器3に供給し、(E) アクリル酸を含む混合生成ガスを得る工程、更に得られたアクリル酸を含む混合生成ガスよりアクリル酸を抽出、精製する工程を含む方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (i) 7体積%より多いプロピレン、(ii) 酸素、(iii) 水蒸気、および(iv) 少なくとも1つの不活性ガスを過半量含む残部；を含む反応組成物を反応器に供給し；該反応器は複数の接触管を有し、該接触管は少なくとも1つの触媒を有し、該接触管はシェル内に配置され、反応器シェルの内部は少なくとも1つの熱伝達領域を有し、熱伝達媒体が該熱伝達領域を通過し、各接触管はプロピレンからアクロレインを調製することができる反応領域を少なくとも1つ含むものであり、(B) 反応組成物を少なくとも1つの反応領域に接触させ、アクロレインを含む混合生成物ガスを形成し、(C) アクロレインを含む混合生成物ガスを熱交換器において冷却し、(D) アクロレインを含む冷却された混合生成物ガスを第2の反応器に供給し；該第2の反応器は複数の接触管を有し、該接触管は少なくとも1つの触媒を有し、該接触管はシェル内に配置され、反応器シェルの内部は少なくとも1つの熱伝達領域を有し、熱伝達媒体が該熱伝達領域を通過し、各接触管はアクロレインからアクリル酸を調製することができる反応領域の少なくとも1つを含むものであり、さらに(E) アクロレインを含む混合生成物ガスを少なくとも1つの反応領域に接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを形成する工程を含む方法。

【請求項2】 アクロレインを含む混合生成物ガスが水および少なくとも1つの禁止剤を有する吸収塔で吸収され、32重量%～55重量%のアクリル酸を含む水性アクリル酸ストリームを形成する請求項1記載の方法。

【請求項3】 アクリル酸を精製する工程をさらに含む請求項2記載の方法。

【請求項4】 精製が、水性アクリル酸ストリームを軽留分ストリッパーに供給し、水性アクリル酸ストリームから軽留分を除去することを含む請求項3記載の方法。

【請求項5】 精製が、軽留分ストリッパーからの水性アクリル酸ストリームを、少なくとも1つの抽出器において、トルエン、イソプロピルアセテート、およびこれらの組合せから選択される有機物ストリームと接触させ、抽出物ストリームおよび抽残液ストリームを生じさせることをさらに含む請求項4記載の方法。

【請求項6】 有機物ストリーム：水性アクリル酸ストリームの比率が2.9：1～3.3：1である請求項5記載の方法。

【請求項7】 精製が、抽出物ストリームをリボイラー並びにトップトレイおよびその下のトレイを有するカラムを有する抽出物ストリッパーに供給し、気相の禁止剤がリボイラーおよびカラムのボトムトレイに添加され、液相の禁止剤がカラムのトップに添加され、水およびトルエン／イソプロピルアセテートのストリーム並びに抽出物ストリッパーストリームが生成され；さらに抽残液ストリームが抽残液ストリッパーに供給され、廃水スト

リームおよびトルエン／イソプロピルアセテートリサイクルストリームを生じさせることをさらに含む請求項5記載の方法。

【請求項8】 精製が、抽出物ストリッパーストリームを少なくとも1つのクルードアクリル酸蒸留カラムに供給し、カラムのトップから酢酸ストリームを、およびカラムのボトムからクルードアクリル酸ストリームを生じさせ；さらに水およびトルエン／イソプロピルアセテートを、任意に抽出物ストリッパーにリサイクルされるトルエン／イソプロピルアセテートストリーム、および、任意に抽残液ストリッパーにリサイクルされる水性ストリームに分けることをさらに含む請求項7記載の方法。

【請求項9】 精製が、酢酸ストリームを酢酸蒸留カラムに供給し、カラムのトップから酢酸を生じさせ、アクリル酸をカラムのボトムからクルードアクリル酸カラムに戻し、さらに廃水を別のアクリル酸の生成ユニットにおける吸収装置に供給することをさらに含む請求項8記載の方法。

【請求項10】 濃厚水性アクリル酸ストリームを軽留分ストリッパーに供給し、濃厚水性アクリル酸ストリームから軽留分を除去することを含む、濃厚水性アクリル酸ストリームを精製する方法。

【請求項11】 精製が、軽留分ストリッパーからの濃厚水性アクリル酸ストリームを抽出器において、トルエン、イソプロピルアセテート、およびこれらの組合せから選択される有機物ストリームと接触させ、抽出物ストリームおよび抽残液ストリームを生じさせることをさらに含む請求項9記載の方法。

【請求項12】 有機物ストリーム：水性アクリル酸ストリームの比率が2.9：1～3.3：1である請求項11記載の方法。

【請求項13】 精製が、抽出物ストリームをリボイラー並びにトップトレイおよびその下のトレイを有するカラムを有する抽出物ストリッパーに供給し、気相の禁止剤がリボイラーおよびカラムのボトムトレイに添加され、液相の禁止剤がカラムのトップに添加され、水およびトルエン／イソプロピルアセテートのストリーム並びに抽出物ストリッパーストリームが生成され；さらに抽残液ストリームが抽残液ストリッパーに供給され、廃水ストリームおよびトルエン／イソプロピルアセテートリサイクルストリームを生じさせることをさらに含む請求項11記載の方法。

【請求項14】 精製が、抽出物ストリッパーストリームを少なくとも1つのクルードアクリル酸蒸留カラムに供給し、カラムのトップから酢酸ストリームを、およびカラムのボトムからクルードアクリル酸ストリームを生じさせ；さらに水およびトルエン／イソプロピルアセテートを、任意に抽出物ストリッパーにリサイクルされるトルエン／イソプロピルアセテートストリーム、および、任意に抽残液ストリッパーにリサイクルされる水性

ストリームに分けることをさらに含む請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】 精製が、酢酸ストリームを酢酸蒸留カラムに供給し、カラムのトップから酢酸を生じさせ、アクリル酸をカラムのボトムからクルードアクリル酸カラムに戻し、さらに廃水を別のアクリル酸の生成ユニットにおける吸収装置に供給することをさらに含む請求項 14 記載の方法。

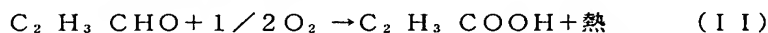
【請求項 16】 精製が、アニリン、トルイジンの異性体、フェニレンジアミンの異性体、ヒドラジンおよびその誘導体、またはこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物をクルードアクリル酸に添加することによって混合物を形成させ、混合物を蒸留し、精製アクリル酸をカラムのボトムから採取することをさらに含む請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】 熱交換媒体が第 1 の反応器において熱伝達領域を反応組成物と逆方向に通って流れる請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】 熱交換媒体が第 1 の反応器において熱伝達領域を反応組成物と同一方向に通って流れる請求項 1 記載の方法。



に従ってアクロレインを生成する。次いで、アクロレインは第 2 のステージにおいて、酸素、希釈用不活性ガ



に従ってアクリル酸を形成する。

【0003】プロピレンのアクリル酸への 2 ステージの気相触媒酸化は、概して、タンデム反応器を用いて行われ、そこでは各工程のために別々の反応器が利用されるか（例えば、米国特許第 4873368 号の記載を参照）、または 1 つの反応器が両方の工程を行う様に利用される（例えば、米国特許第 4526783 号の記載を参照）。そのような気相触媒酸化反応を用いて製造されたアクリル酸は、第 2 のステージの反応器を出る混合生成物ガス中に存在する。概して、混合生成物ガスは冷却され、吸収塔において水性ストリームと接触させられ、それによりアクリル酸水溶液を提供し、そこからアクリル酸が単離され精製されることができる。吸収装置排ガスまたは吸収装置オフガスとして知られる生成物ガスの残部は焼却される。反応物供給ガス組成物に応じて、吸収装置オフガスは不活性ガス、 O_2 、水蒸気、 CO 、 CO_2 、未反応プロピレン、未反応アクロレインおよび/またはアクリル酸を含むことができる。

【0004】公知のタンデム反応器プロセスは有用であるが、より効率的なプロセスの必要性が継続して存在している。より効率的とは、同一またはより小さい装置でより多くのアクリル酸を提供するか、または廃棄物をより少なくするようなプロセスを意味する。概して、プロピレンを増加させることは、燃焼および反応の暴走の危険性のために、プロセスでの処理量および効率を増加さ

【請求項 19】 熱交換媒体が第 2 の反応器において熱伝達領域を反応組成物と逆方向に通って流れる請求項 1 記載の方法。

【請求項 20】 熱交換媒体が第 2 の反応器において熱伝達領域を反応組成物と同一方向に通って流れる請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、第 1 および第 2 のステージの反応器である「タンデム反応器」を用いた、プロピレンからアクリル酸を製造するための改良された方法、およびアクリル酸を精製するための改良された方法に関する。特に、本発明は高濃度のプロピレン反応物を利用してプロピレンからアクリル酸を製造し、それにより向上された能力および処理量を提供するタンデム反応器プロセスに関する。

【0002】プロピレンからのアクリル酸の製造は、概して、気相の 2 ステージ触媒酸化反応において進行する。第 1 のステージにおいては、プロピレンは酸素、希釈用不活性ガス、水蒸気、および好適な触媒の存在下で酸化され、反応式 (I) :

ス、水蒸気および好適な触媒の存在下で酸化され、反応式 (II) :

せるためには望ましくないメカニズムであると考えられている。よって、プロピレンのアクリル酸への酸化は、概して、全反応物ガス供給組成物の約 4~7 体積 % の、反応物ガス供給組成物中のプロピレン濃度を利用して行われる（米国特許第 4873368 号のカラム 2 の 42-46 行参照）。

【0005】米国特許第 4365087 号および第 4873368 号は、プロピレン濃度を上昇させることによって、プロセスの生産性/能力を向上させる問題を取り扱っている。これらの参考文献において開示されるプロセスはタンデム反応器プロセスを使用しており、それにより、供給物温度が限定され ($< 260^\circ\text{C}$)、酸素とプロピレンのモル比が低く維持され (1.1-2.0:1、好ましくは 1.8 より小さい)、追加の酸素および不活性ガスが第 2 のステージの反応器に供給され、そして反応系は第 2 のステージに導入される前に何らかの物質でクエンチされるか（米国特許第 4365087 号）、または酸素とプロピレンのモル比がさらに低く

(1.17-1.66:1) 追加の酸素および不活性ガスが第 2 のステージの反応器に供給され、そして反応系は第 2 のステージの導入される前に何らかの物質でクエンチされる。クエンチは第 1 のステージの反応系の生成物を固体の不活性物質のベッドに通して流すことによって達成される。生成物をこのベッドに通して流すことにより圧力が下がる。この技術は、より高いプロピレン濃

度で反応を制御するための2つのメカニズムに基づく：

(1) 第1のステージの反応器および／または第2のステージの反応器に入る前に温度を厳密に制御すること；および(2) プロピレンのアクロレインへの酸化のための第1の反応器に最初利用できる酸素量を制限し、次いで、第2の反応器の供給物がアクロレインからアクリル酸への好適な酸化を可能にするのに化学量論的に充分な量の酸素を有するように、第2のステージの反応器の前の中間ステージにおいて、より多くの酸素および稀釈剤を添加すること。

【0006】第1のステージのように、可燃性の問題および反応の暴走の発生率の増加の可能性のため、追加の酸素を第2のステージの反応系へ供給することを要求するのは概して望ましくない。結果として生じる圧力の低下は、アクロレインまたはアクリル酸の選択性を低下させるので、固体のベッドを通して冷却するために圧力を低下させることも望ましくない。本発明は、ここに開示されるタンデム反応器システムを有し、先に引用した方法に関連した問題を有しない、高濃度のプロピレンを含む反応器に供給物を提供することを可能にするを見出した。そのような高濃度の供給物は、より低い酸素：プロピレン供給比率を利用する必要なしに、よって、酸素および不活性ガスを第2のステージに添加して、適切な化学量論量を確保する必要なしに達成される。出願人は、冷却目的の熱交換器を置き換えることによって、固体ベッドを通る冷却に関連した圧力の低下も回避した。

【0007】よって、ここで記載される、プロピレンからアクリル酸を製造する新規の方法は次の利点を提供する：

(1) より少量の水しか存在しないので、より高濃度のアクリル酸を有する吸収装置において、水性アクリル酸のストリームを生産する間に、ダウンストリームデボトルネッキング(downstream debottlenecking)が認められ；

(2) 水性アクリル酸に濃縮される水がより少ないので、本方法で生じる廃棄物が低減され；さらに

(3) 供給組成物を増加し、それが上昇したプロピレン分圧を相殺することによって、より高いプロピレン圧から生じるアクリル酸の選択性の低下を妨げるので、反応器における圧力低下がより小さい。

【0008】本発明の一態様においては、(A) (i) 7体積%より多いプロピレン、(ii) 酸素、(iii) 水蒸気、および(iv) 少なくとも1つの不活性ガスを過半量含む残部；を含む反応組成物を反応器に供給し；該反応器は複数の接触管(contact tube)を有し、該接触管は少なくとも1つの触媒を有し、該接触管はシェル内に配置され、反応器シェルの内部は少なくとも1つの熱伝達領域を有し、熱伝達媒体が該熱伝達領域を通過し、各接触管はプロピレンからアクロレインを調製することができる反応領域を少なくとも1つ

含むものであり、(B) 反応組成物を少なくとも1つの反応領域に接触させ、アクロレインを含む混合生成物ガスを形成し、(C) アクロレインを含む混合生成物ガスを熱交換器において冷却し、(D) アクロレインを含む混合生成物ガスを第2の反応器に供給し；該第2の反応器は複数の接触管を有し、該接触管は少なくとも1つの触媒を有し、該接触管はシェル内に配置され、反応器シェルの内部は少なくとも1つの熱伝達領域を有し、熱伝達媒体が該熱伝達領域を通過し、各接触管はアクロレインからアクリル酸を調製することができる反応領域を少なくとも1つ含むものであり、さらに(E) 反応組成物をすくなくとも1つの反応領域に接触させ、アクリル酸を含む混合生成物ガスを形成する工程を含む、プロピレンのアクリル酸への気相酸化法が提供される。

【0009】本発明の方法は図1を参照してここで詳述される。図1に従って、酸化プロセスは以下のように記載される：空気、蒸気、およびプロピレンが反応器1に供給され、反応されてアクロレインを含む混合生成物ガスを形成する。次いで、アクロレインを含む混合生成物ガスは熱交換器2に供給され、冷却される。次いで、アクロレインを含む冷却された混合生成物ガスは反応器3に供給され、反応されてアクリル酸を含む混合生成物ガスを形成する。次いで、アクリル酸を含む混合生成物ガスは吸収装置4に供給され、そこでは混合生成物ガスが水と接触されて水性アクリル酸ストリームを形成する。

【0010】使用されるプロピレンは任意のソースからのものであることができ、アクリル酸を製造する気相酸化反応に適する任意のグレードであることができる。好適なグレードとしては、ポリマーグレード(概してプロピレン99体積%以上)、化学薬品グレード(概してプロピレン94体積%以上)、および精製グレード(概してプロピレン60体積%以上)が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい態様においては、プロピレンは化学薬品グレードのプロピレンである。化学薬品グレードのプロピレンは、不純物として存在するプロパンのような可燃性の物質を提供するというさらなる利点を有している。プロパンはより不活性なガスを系に提供するが、より重要なことには、リサイクルされない吸収装置オフガスの部分の熱／触媒酸化または焼却のための燃料を提供する。よって、不純物であるプロパンは吸収装置オフガスと共に熱／触媒酸化装置または焼却炉に入り、オフガスを燃焼させるのに必要とされる追加の燃料を低減させる。概して、化学薬品グレードのプロピレンは6%までの可燃性の不純物を有しており、精製グレードのプロピレンは40%までの可燃性の不純物を有している。

【0011】プロピレンは概して、反応組成物中に、反応組成物の7体積%より多く存在する。一つの態様においては、プロピレンは反応組成物の7.01～11体積%、好ましくは7.01～9体積%、より好ましくは

7. 5～9 体積%の範囲で存在する。

【0012】反応組成物中の酸素は、上述の反応式 (I) および (II) における酸化反応を維持するのに充分な酸素量を有する任意の物質によって提供されることができる。好適な例としては、空気、酸素富化空気、純粋酸素、および純粋酸素と少なくとも 1 つの不活性ガスの混合物、またはこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい酸素のソースは空気である。典型的には、酸素は反応組成物中に、反応の化学量論量的必要性に合わせた好適な量で存在する。概して、
10 反応組成物中の酸素：プロピレン比が 1.6～2.2：1.0、好ましくは 1.6～2.0：1.0 となる酸素の量が提供される。反応組成物中の水蒸気は、概して、反応組成物の 10～40 体積%、好ましくは 15～25 体積%の範囲で存在する。

【0013】反応組成物中で使用される不活性ガスは、上述の反応式 (I) および (II) において示される酸化反応に対して不活性な任意のガス性物質またはガス性物質の混合物であることができる。典型的な例としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、プロパン
20 および一酸化炭素、またはこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい不活性ガスは窒素、または窒素と少なくとも 1 つの他の不活性ガスの混合物である。概して、不活性ガスは、プロピレン、酸素または水蒸気でない反応組成物の残部の過半量を構成する。概して、不活性ガスは反応組成物の残部の 50～99.9 体積%、好ましくは 60～99.9 体積%である。

【0014】上述のように、反応組成物は、廃棄物吸収装置オフガスの熱酸化／焼却のための燃料として使用するのに適する不活性ガスを少なくとも 1 つ、任意に含むことができる。そのような不活性ガス燃料は、プロピレン供給物中の不純物の部分として、吸収装置オフガスの部分として、または化学薬品自体として提供されることができる。好適な例としては、プロパン、エタン、メタン、ブタン、ペンタン、またはこれらの一以上の混合物が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい不
30 活性ガス燃料はプロパンである。概して、そのような不活性ガス燃料は、プロピレン、酸素および水蒸気を含まない反応組成物の残部に半量より少ない量で存在する。概して、不活性ガス燃料は総反応供給組成物の 0.001～49.9 体積%、好ましくは 0.1～20 体積%である。

【0015】反応器 1 および 3 はシェルおよび複数の接触管型熱交換反応器である。利用される接触管は概して公知で使用されているものである。接触管は公知の任意の好適な配置で配置されることができる。そのような好適な配置は、例えば、米国特許第 4256783 号；第 5151605 号；およびドイツ国特許 2201528 号に記述され開示されている。接触管のトップにおける第 1 の層は主としてセラミックボールまたは円筒である
50

稀釈物質 (diluent material) である。好適なセラミック物質および他のタイプの物質は、1 以上の次のものを含むがこれらに限定されない：二酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ホウ化ケイ素、シリコンボロニトリド、酸化アルミニウム (アルミナ)、アルミノシリケート (ムライト)、アラシダム、アルミノボロシリケート、カーボランダム、炭素繊維、耐火性繊維、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムオキシド、アルミノシリケート (コルダイト)、およびクレイベースの物質。好適な稀釈物質は、例えば、Norton Chemical Process Products Corp.、Akron, Ohio から触媒サポートの Denstone (登録商標) ラインとして入手可能である。

【0016】反応組成物は稀釈物質を通過するので、反応組成物は反応領域に入る前に、熱伝達媒体の温度付近まで予備加熱される。第 1 のステージの反応器においては、反応領域は少なくとも 1 つの触媒、プロピレンのアクロレインへの酸化を触媒できる触媒と稀釈物質の混合物、または複数の触媒と稀釈物質の混合物を含む。第 2 の反応器においては、反応領域は、少なくとも 1 つの触媒、アクロレインのアクリル酸への酸化を触媒できる触媒と稀釈物質の混合物、または複数の触媒と稀釈物質の混合物を含む。

【0017】触媒と稀釈物質の混合物は純粋な触媒よりも活性が低く、よって、初期の高いプロピレン濃度において、反応物をより低温にし、より制御を容易にする。触媒の稀釈量の決定は当業者の能力の範囲内のものであり、概して、例えば、使用される具体的な触媒、触媒の劣化、およびプロセスの操作条件に応じて変化する。ガスは管をフローダウン (flow down) するので、反応速度が増加すると共に温度が上昇し、次いで、プロピレン濃度の減少と共にクールダウンする。

【0018】プロピレンのアクロレインへの、およびアクロレインのアクリル酸への気相触媒酸化に適する任意の触媒が、本発明の方法において使用されることができる。そのような触媒は公知であり、例えば、米国特許第 3775474 号；第 3893951 号；第 3954855 号；第 4075127 号；第 4365087 号；第 4873368 号；第 5144091 号；第 5177260 号；第 5198578 号；第 5264625 号；第 5739391 号；第 5739392 号；国際特許出願公開第 97/36849 号およびカナダ国特許公開第 2114681 号に開示されている。

【0019】各反応器の各熱伝達領域は、その内部に、効果的な触媒温度プロファイルおよび反応温度を維持するために使用される熱伝達媒体の循環を有している。所望の触媒温度プロファイルを維持することは、最適なアクリル酸の収率を維持するために、および触媒寿命を最

適化するために必要とされる。反応温度が非常に高い場合には、より多くの二酸化炭素および一酸化炭素が形成され、それにより結果として低収率となる。さらに、触媒は過度な反応温度の下ではより速く劣化するであろう。もちろん、温度が十分に高い場合には、制御されない暴走反応が起こり得る。制御されない場合には、そのような反応は触媒の破壊および／または爆発の条件をもたらす。反応温度が非常に低い場合には、少量のプロピレンしかアクロレインに転化されず、少量のアクロレインしかアクリル酸に転化されないで収率が低下するであろう。反応温度が過度に低い場合には、プロピレンおよび／またはアクロレインは下流に進み、火災や爆発のような深刻な結果を招き得る。

【0020】熱伝達媒体は各反応器の熱伝達領域を循環し、熱伝達媒体が特定の領域において接触する接触管の外側部分から熱を移送する。第1のステージの反応器の熱伝達領域は250℃～450℃、好ましくは280℃～380℃の温度に維持され；第2のステージの反応器の熱伝達領域は220℃～450℃、好ましくは240℃～360℃の温度に維持される。触媒温度のピークは熱伝達媒体温度より20℃～70℃上で、熱伝達媒体の温度の変化に非常に敏感である。概して、熱伝達媒体の温度の1℃の増加は、触媒温度のピークを2～3℃上昇させるであろう。触媒は劣化するに従って、その活性が失われることが知られている。これを補うために、反応温度が上げられ、所望の量でのアクロレインおよびアクリル酸の生産が維持されなければならない。

【0021】熱伝達媒体は反応器内を反応器を通る反応物ガスの流れと同一方向(cocurrent)にまたは逆方向(countercurrent)に循環する。熱伝達媒体は反応器内を、反応器を通る反応物ガスの流れと逆方向に循環することが好ましい。米国特許第4256783号；第5151605号；第5739391号；およびドイツ国特許2201528号は、熱伝達媒体の同一方向、逆方向、横方向(transverse)およびバイパス(bypass)の流れを提供する、接触管固定床シェル反応器(contact tube fixed bed shell reactor)における接触管およびバッフルの配置を記述し、開示しており、そのような熱伝達媒体の流れおよび該流れを達成するための反応器の配置に関する記載は本明細書の一部として参照される。さらに、バッフルは、バッフルの間が等しい間隔を有するように、またはバッフルの間の間隔が変化できる様に配置されることができる。

【0022】熱伝達媒体は本発明の温度条件下で使用するのに適する任意の熱伝達媒体であることができる。概して、熱伝達媒体は熔融塩、好ましくは40～80、好ましくは50～70重量%の硝酸カリウムおよび60～20、好ましくは50～30重量%の亜硝酸ナトリウムである。他の態様では、熔融塩は硝酸カリウムまたは亜

硝酸ナトリウムの代わりとして硝酸ナトリウムを含むことができ、または硝酸ナトリウムが熔融塩の追加の成分であることができる。使用される場合には、硝酸ナトリウムは概して、全ての塩成分の20重量%まで、好ましくは10重量%までで存在する。熱伝達媒体の他の例としては、油性の(oleaginous)および合成の両方を含む熱伝達用オイル、フェニルエーテルおよびポリフェニルのような熱伝達用流体、並びにナトリウム、錫、水銀のような低融点金属、および種々の金属の低融点合金を含む。

【0023】上述のように、アクリル酸は形成後、塔で吸収され、水性アクリル酸ストリームを形成する。吸収は公知の方法、例えば、アクリル酸を含む混合生成物ガスを吸収塔に供給し、水、リサイクルされた廃水、ストリップされた廃水、またはこれらの混合物を塔の上から下へ供給し、アクリル酸を含む混合生成物ガスと塔内を下方に進む水／液体との良好な接触を確実にする様に行われる。アクリル酸を含む混合生成物ガスは、概して、吸収塔に200℃～400℃で供給される。好ましくは、アクリル酸を含む混合生成物ガスは吸収塔に250℃～350℃で供給される。吸収塔の温度は、概して、30℃～100℃の範囲である。好ましくは、吸収塔の温度は40℃～80℃の範囲である。吸収塔へ供給される水は市水、脱イオン水、該プロセスまたは他のプロセスからリサイクルされた水、またはこれらの組合せであることができる。吸収塔に供給される水：反応器のプロピレン供給速度の比率は0.35:1～1.5:1の範囲である。好ましくは、吸収塔に供給される水の、プロピレン供給速度に対する比率は0.35～1の範囲である。

【0024】禁止剤は吸収プロセスの間での重合を妨げるのに必要である。好適な禁止剤としては、ヒドロキノン；4-メトキシフェノール；4-エトキシフェノール；4-プロポキシフェノール；4-ブトキシフェノール；4-ヘプトキシフェノール；ヒドロキノンモノベンジルエーテル；1,2-ジヒドロキシベンゼン；2-メトキシフェノール；2,5-ジクロロヒドロキノン；2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン；2-アセチルヒドロキノン；ヒドロキノンモノベンゾエート；ジ-tert-ブチルニトロオキシド；ジ-tert-アミルニトロオキシド；2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-ジメチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-エタノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；2,2,5,5-テトラメチル-ピロリジニルオキシ；3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチル-ピロ

リジニルオキシ；2，2，5，5-テトラメチル-1-オキサー-3-アザシクロペンチル-3-オキシ；2，2，5，5-テトラメチル-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸；2，2，3，3，5，5，6，6-オクタメチル-1，4-ジアザシクロヘキシル-1，4-ジオキシおよびこれらの混合物。禁止剤は典型的には、水およびモノマーの総重量に基づいて100ppm～1000ppmで使用される。禁止剤は、吸収塔に供給される水に添加されることができ、または禁止剤とは別の供給を通じて添加されることができ、好ましい状態においては、禁止剤は300ppm～700ppmのヒドロキノンであり、吸収塔のトップで水性供給物の部分として供給される。

【0025】低プロピレン供給プロセスによって形成される場合、水性アクリル酸ストリーム中のアクリル酸濃度は、典型的には、20重量%～32重量%の範囲である。本発明の高プロピレン供給プロセスにより形成される場合には、水性アクリル酸ストリーム中のアクリル酸濃度は32重量%～55重量%の範囲であることができる。これは濃厚水性アクリル酸ストリームと呼ばれる。より多くのアクリル酸が同じまたはより小さな装置で生産されるので、高プロピレン供給プロセスはより効率的である。より少ない水蒸気の供給しか必要とせず、よって水性ストリーム中により少ない水しか存在せず、結果として廃水が少なくなるので、該プロセスはより効率的でもある。

【0026】他の状態においては、濃厚水性アクリル酸ストリームは、単一の反応器のプロセスの様な、別の酸化プロセスから得られることができる。一の状態においては、濃厚水性アクリル酸ストリームは精製される。概して、濃厚水性アクリル酸ストリームは吸収装置4のボトムを出て、軽留分(light end)ストリッパ-5に供給され、そこではアクロレイン、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、イソプロピルアセテートなどを含む軽留分が除去される。次いで、精製された濃厚水性アクリル酸ストリームは分離および精製プロセスに入る。

【0027】精製された濃厚水性アクリル酸ストリームは軽留分ストリッパ-5を出て、Podbielniak抽出器6およびKarrカラム7に供給され、そこではアクリル酸は有機溶媒中に抽出され、有機物アクリル酸抽出物ストリームを形成する。抽出の結果、抽残液(raffinate)ストリームも形成される。

【0028】次いで、有機物アクリル酸抽出物ストリームは抽出物ストリッパ-8に供給され、そこでは水と有機溶媒がオーバーヘッドから除去され、過半量がアクリル酸および酢酸である抽出物ストリッパーストリームがボトムから除去される。水および有機溶媒は水性留出物ストリームおよびトルエン/イソプロピルアセテートの有機留出物ストリームに分離されることができ、有機

留出物ストリームはリサイクルされることができ、水性留出物ストリームおよび抽残液ストリームは抽残液ストリッパ-9に供給されることができ、そこでは、それらが蒸留され廃水ストリームおよびトルエン/イソプロピルアセテートのリサイクルストリームを生じる。

【0029】次いで、抽出物ストリッパーストリームはクルードカラム10に送られ、そこでは、酢酸がカラムのトップから留出され、クルードアクリル酸ストリームがカラムのボトムから除去される。クルードカラム10のトップからの酢酸は酸酢酸蒸留カラム11に送られることができ、該カラムのボトムから出るアクリル酸はクルードアクリル酸カラムに戻され、酢酸はカラムのトップから出る。

【0030】精製プロセスの詳細な記述が提供される。水性アクリル酸ストリーム中のアクリル酸は精製されなければならない。第1の精製は軽留分ストリッパ-5の使用を通じて行われる。軽留分ストリッパ-は蒸留カラムであることができる。軽留分ストリッパ-はアクロレイン、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、イソプロピルアセテートなどを水性アクリル酸ストリームから除去するために使用される。ストリッピングガスまたは蒸気はリボイラー(reboiler)の成分から生成されることができ、または水蒸気、空気、吸収装置オフガス、もしくは焼却炉の煙突からのガスであることができる。別法では、軽留分ストリッパ-のボトムはリボイルされる(reboiled)ことができるか、または空気が水性アクリル酸からの軽留分をストリップするのに使用されることができ、軽留分ストリッパ-は典型的には、80℃～100℃の温度で、100～200mmHg、好ましくは160～200mmHgの圧力で操作される。軽留分ストリッパ-のトップから除去されるアクロレインおよび他の軽留分は反応器3にリサイクルされ、プロセスの全体の収率を向上させることができる。

【0031】水性アクリル酸は、これらに限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは炭酸カルシウムの様な塩基性化合物で処理され、不純物であるマレイン酸を反応してなくす(react out)ことができる。塩基性化合物は不純物であるマレイン酸の化学量論量比で添加される。オキサゾリジン誘導体のような他の添加剤が水性アクリル酸に添加され、クルードアクリル酸生成物中に存在するアルデヒドの量を低減させることができる。

【0032】水性アクリル酸ストリームは、軽留分ストリッパ-の後にさらなる精製を必要とする。これは分離スキームを通じて達成される。分離スキームの第1の工程は水性ストリームから有機物ストリームへのアクリル酸の抽出である。これは、これらに限定されないが、Podbielniak抽出器6、Karrカラム7またはこれらの組み合わせを含む、任意の公知の抽出装置の

10

20

30

40

50

使用を通じて達成されることができ、抽出器は重力または遠心力を利用して、水性ストリームから有機物ストリームにアクリル酸を分離することができる。水性アクリル酸ストリームは抽出器に供給されることができ、有機溶媒または有機溶媒の混合物からなる有機物ストリームは、水性供給物と逆方向に抽出器に供給される。抽出器内で、水性アクリル酸ストリームと有機物ストリームの十分な混合が起こり、結果としてアクリル酸の過半量は有機物ストリームに抽出される。抽出プロセスは 10℃～75℃の範囲の温度で行われることができる。水性アクリル酸ストリーム：有機物ストリームの供給速度の質量ベースの比率 (mass basis ratio) は典型的には 3 : 1～0.8 : 1 である。好ましくは水性アクリル酸ストリーム：有機物ストリームの供給速度の質量ベースの比率は典型的には 1.5 : 1～0.8 : 1 である。有機溶媒：アクリル酸の比率は好ましくは 2.9 : 1～3.3 : 1 である。

【0033】水性アクリル酸ストリームからのアクリル酸の抽出のための好適な有機溶媒としては、イソブチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘプタン、トルエン、イソプロピルアセテート、およびこれらの混合物が挙げられる。トルエンとイソプロピルアセテートの混合物が好ましい。トルエンとイソプロピルアセテートの混合物が使用される場合には、トルエン：イソプロピルアセテートの比率は 1 : 1～1 : 4 の範囲であることができる。好ましくは、トルエン：イソプロピルアセテートの比率は 1 : 2～1 : 3 の範囲である。抽出プロセスは 2 つのストリームを提供する。一方のストリームは抽出物ストリームと呼ばれ、過半量のアクリル酸および有機溶媒を含み、半量より少ない量の酢酸および水を含む。他方のストリームは抽残液ストリームと呼ばれ、過半量の水、酢酸および半量より少ない量の有機溶媒を含む。

【0034】アクリル酸抽出物ストリームにおけるアクリル酸は、アクリル酸抽出物ストリームを抽出物ストリッパ 8 に供給することにより、さらに精製されることができる。抽出物ストリッパは蒸留カラムであることができる。蒸留カラムはシブトレイ (sieve tray) を備え付けることができる。抽出物ストリッパは、アクリル酸抽出物ストリームの共沸蒸留を行うために使用されることができ、結果として水およびトルエン／イソプロピルアセテートがオーバーヘッドから除去され、過半量のアクリル酸および酢酸を含む抽出物ストリッパストリームはボトムから除去される。抽出物ストリッパは典型的には 60℃～110℃の温度で、25 mmHg～75 mmHg の圧力で操作される。好ましくは、抽出物ストリッパは 80℃～95℃の温度で、40 mmHg～60 mmHg の圧力で操作される。

【0035】抽出物ストリッパにおける重合を妨げるために、追加の禁止剤が必要とされる。抽出物ストリッ

パはシブトレイを有することができるので、例えば、*n*-フェニルヒドロキシルアミンまたはその誘導体のような気相の禁止剤が有用であり得る。吸収塔の水のために記載されたような液相の禁止剤も有用であり得る。さらに、液相での重合を妨げるために、フェノチアジン「PTZ」が有用であり得る。禁止剤の有用な量は、気相の禁止剤としては、0.1 ppm～50 ppm、液相の禁止剤としては、1000 ppm～5000 ppm の範囲である。好ましい態様においては、気相の禁止剤はリボイラーおよびカラムのボトムトレイに添加されるが、液相の禁止剤はカラムのトップに添加される。

【0036】抽出物ストリッパのトップから除去される水およびトルエン／イソプロピルアセテートは水性抽出物ストリームおよびトルエン／イソプロピルアセテートの有機抽出物ストリームに分けられることができる。トルエン／イソプロピルアセテートストリームは抽出物ストリッパにリサイクルされて共沸蒸留を助けることができ、さらに、抽出器にリサイクルされることができ、水性ストリームは抽残液ストリッパ 9 にリサイクルされることができる。

【0037】抽残液ストリッパ 9 は蒸留カラムであることができる。抽残液ストリッパは抽出プロセスから抽残液ストリームおよび抽出物ストリッパから水性ストリームを受け取り、これらのストリームに含まれる有機溶媒を蒸留で分ける。ストリッピングガスはリボイラーの成分によって生じさせることができるか、または水蒸気であることができる。抽残液ストリッパは典型的には 80℃～120℃の温度で、大気圧で操作される。好ましくは、抽残液ストリッパは 95℃～110℃の温度で操作される。これは、廃水のストリームおよびトルエン／イソプロピルアセテートのリサイクルストリームを生じさせる。廃水ストリームは水供給物として吸収装置に戻るか、または水性アクリル酸供給ストリームを希釈するために使用されることができ、または廃水処理プラントで処理されることができる。トルエン／イソプロピルアセテートは新たな禁止剤の供給ストリームを生じさせるか、または抽出工程もしくは抽出物ストリッパにリサイクルされるために使用されることができ、

【0038】過半量のアクリル酸を含む抽出物ストリッパストリームはストリームを少なくとも 1 つのクルードアクリル酸蒸留カラム 10 に供給し、クルードのアクリル酸ストリームをカラムのボトムから除去しつつ、酢酸リッチなストリームをカラムのトップから排出することによって、さらに精製されることができる。クルードのアクリル酸とは、ほぼ 97% のアクリル酸、および以下の少なくとも 1 つの不純物、酢酸、プロピオン酸、 β -アクリルオキシプロピオン酸、水、フルフラール、ベンズアルデヒド、マレイン酸、無水マレイン酸、および

プロトアネモニンを含む組成物を意味する。クルードアクリル酸カラムは典型的には、70℃～110℃の温度で、30mmHg～60mmHgの圧力で操作される。好ましくは、クルードアクリル酸カラムは80℃～100℃の温度で、40mmHg～50mmHgの圧力で操作される。第2のクルードアクリル酸カラムが使用される場合には、第1のクルードアクリル酸カラムと同じ条件で操作されることができる。

【0039】クルードアクリル酸カラムのトップからの酢酸リッチのストリームは酢酸蒸留カラム11に供給されることができ、そこでは、アクリル酸がカラムのボトムから、クルードアクリル酸カラムへ戻され、酢酸はカラムのトップから出る。酢酸カラムは典型的には80℃～120℃の温度で、30mmHg～60mmHgの圧力で操作される。好ましくは、酢酸カラムは85℃～105℃の温度で、40mmHg～50mmHgの圧力で操作される。任意に、第2のクルードアクリル酸カラムおよび酢酸カラムが分離スキームに含まれる。

【0040】追加の禁止剤は、少なくとも1つのクルードアクリル酸カラム、および酢酸カラムにおいて重合を妨げるために必要とされ得る。上述のように、好適な禁止剤は、例えば、吸収塔水において有用な禁止剤のような液相の禁止剤、および気相の禁止剤としてn-フェニルヒドロキシシラミンを含む。禁止剤であるn-フェニルヒドロキシシラミンは少なくとも1つのクルードアクリル酸カラムのボトムに、および酢酸カラムのボトムに添加されることができる。液相の禁止剤の量は、カラムへのアクリル酸供給速度に応じて、1ppm～1000ppmの範囲であることができる。液相の禁止剤は、少なくとも1つのクルードアクリル酸カラムのトップに、および酢酸カラムのトップに添加されることができる。

【0041】本明細書を通して、特に明示されない限りは、パーセントはモル体積パーセントであり、全ての温度は摂氏度である。本発明の目的のためには、本明細書で示される範囲および比率の限定は組み合わせ可能である。例えば、特定のパラメータとして、1-20および5-15の範囲が示されている場合には、1-15または5-20も意図される。

【0042】用語「過半量」とは、全組成物の50体積%より多いことを意味する。用語「半量より少ない量」とは、全組成物の50体積%より少ないことを意味する。ここで使用される、用語「同一方向」とは、流れている別個の物質のそれぞれの流れが、曲がりくねり、横方向、または放射状の流れのような部分的変更にもかかわらず、実質的に全体として同じ方向への流れであることを意味する。ここで使用される、用語「逆方向」とは、流れている別個の物質のそれぞれの流れが、曲がりくねり、横方向、または放射状の流れのような部分的変更にもかかわらず、実質的に全体として反対の方向への流れであることを意味する。

【0043】ここで使用される、用語「不活性」とは、ここで示されるアクリル酸反応系に関与せず、該反応系によって影響されず、および/または該反応系においてその他の点で不活性である特定の物質を意味する。よって、プロパンのような物質は他の系において容易に反応し、または燃焼するが、本発明の反応系においては不活性である。

【0044】プロピレンの転化率% = (転化されたプロピレンのモル数 / 使用されたプロピレンのモル数) × 100。

アクリル酸の選択性% = (生産されたアクリル酸のモル数 / 反応されたプロピレンのモル数) × 100。

アクリル酸の収率 = (生産されたアクリル酸のモル数 / 使用されたプロピレンのモル数) × 100。

アクロレインの収率 = (生産されたアクロレインのモル数 / 使用されたプロピレンのモル数) × 100。

次の実施例は本発明の例示として提供される。

【0045】実施例1

化学薬品グレードのプロピレン7.02体積%、ならびに酸素/プロピレン比が1.84、および水蒸気30.8体積%を維持するのに十分な量の空気および水蒸気、を含む供給組成物を、シェルアンドチューブ (shell and tube) 反応器の接触管に供給した。反応物は、日本触媒株式会社 (大阪) から入手したACF-2触媒を詰めた第1のステージの接触管に導入され、アクロレインを含む混合生成物ガスは塩で冷却された熱交換器を通過した。冷却された混合生成物ガスを、日本触媒株式会社から入手したACS-6触媒を詰めた第2のステージの接触管に導入した。14977時間の試験時間中、第1のステージのアクロレイン生成反応は、塩の温度を320℃から330℃に維持して行われ、第2のステージのアクリル酸生成反応は、塩の温度を280℃から290℃に維持して行われた。アクリル酸を含む生成物ガスを吸収塔に導入し、平均濃度が31.7重量%のアクリル酸生成物水溶液を得た。本実施例は、7.02%のプロピレン供給物を用いた水性アクリル酸ストリームでのアクリル酸の濃度を示している。

【0046】実施例2

化学薬品グレードのプロピレン7.89体積%、ならびに酸素/プロピレン比が1.86、および水蒸気21.5体積%を維持するのに十分な量の空気および水蒸気、を含む供給組成物をシェルアンドチューブ反応器の接触管に供給した。反応物を、実施例1に記載したように、ACF-2触媒およびACS-6触媒を詰めた接触管に導入した。16285時間の試験時間中、第1のステージのアクロレイン生成反応は、塩の温度を320℃から330℃に維持して行われ、第2のステージのアクリル酸生成反応は、塩の温度を280℃から290℃に維持して行われた。アクリル酸を含む生成物ガスを吸収塔に導入し、平均濃度が40.7重量%のアクリル酸生成物

水溶液を得た。本実施例は、プロピレン供給を 7. 0 2 % から 7. 8 9 % に増加させると、水性アクリル酸ストリーム中のアクリル酸の濃度が 3 1. 7 % から 4 0. 7 % に増加することを示している。プロピレン供給のわずかな増加が、本プロセスで生じる廃水を非常に減少させることが可能であるゆえに、これは重要である。

【 0 0 4 7 】 実施例 3

本発明方法の精製プロセスは、主に、液-液抽出および共沸蒸留を用いて、酢酸および水からアクリル酸を分離することである。プロセスの効率は、クルードアクリル酸カラムのボトムストリームでのアクリル酸の回収率によって測定される。アクリル酸の損失は、抽出の抽残液ストリーム、および、共沸蒸留カラムの水性留出物において起こる。3 7. 7 重量%のアクリル酸、2. 2 重量%の酢酸、および 6 0 重量%の水を含む水性混合物を、7 0. 7 重量%のイソプロピルアセテート、2 8. 8 重量%のトルエン、0. 2 重量%の酢酸、および 0. 3 重量%の水を含むリサイクル溶媒混合物と、図 1 に示されているように液-液抽出器中で接触させた。得られた抽出物ストリームは 2 0. 9 9 重量%のアクリル酸を含み、抽残液ストリームは 0. 4 0 重量%のアクリル酸を含んでいた。抽出のための一回通過 (single pass) の収率は、9 5. 9 6 % であった。

【 0 0 4 8 】 図 1 に示されているように、抽出物混合物を共沸蒸留カラムに供給し、抽出物ストリームから、水、イソプロピルアセテート、およびトルエンを除去した。抽出物ストリッパーのボトムは、9 6. 3 8 重量%のアクリル酸、3. 0 9 重量%の酢酸、0. 0 1 重量%の水、9 0 8 p p m のイソプロピルアセテート、および 9 8 p p m のトルエンを含んでいた。図 1 に示されているように、抽出物ストリッパーのボトムストリームを、2 つのクルードアクリル酸蒸留カラムに導入し、これらのカラムからのボトム生成物は、平均濃度が 9 6. 8 重量%のアクリル酸を含んでいた。図 1 に示されているように、クルードアクリル酸カラムの留出物ストリームは、酢酸除去カラムに供給され、留出物ストリームは平均濃度が 9 0. 8 4 重量%の酢酸を含んでいた。

【 0 0 4 9 】 結果

クルードカラムのボトムでのアクリル酸の、抽出への供給物中のアクリル酸に対する比として定義される全収率は、本実施例では、9 4. 4 % であった。本実施例は、水性アクリル酸ストリーム中の、初期アクリル酸濃度が 3 7. 7 % の際に、精製プロセスがよく作用することを示している。

【 0 0 5 0 】 実施例 4

4 4. 6 6 重量%のアクリル酸、2. 6 7 重量%の酢酸、および 5 2. 6 6 重量%の水を含む水性混合物を、7 0. 1 7 重量%のイソプロピルアセテート、2 8. 8 3 重量%のトルエン、0. 3 9 重量%の酢酸、および 0. 3 1 重量%の水を含むリサイクル溶媒混合物と、図

1 に示されているように液-液抽出器中で接触させた。得られた抽出物ストリームは 2 3. 2 0 重量%のアクリル酸を含み、抽残液ストリームは 0. 4 5 重量%のアクリル酸を含んでいた。抽出のための一回通過の収率は、9 6. 0 % であった。

【 0 0 5 1 】 図 1 に示されているように、抽出物混合物を共沸蒸留カラムに供給し、抽出物ストリームから、水、イソプロピルアセテート、およびトルエンを除去した。抽出物ストリッパーのボトムは、9 5. 4 2 重量%のアクリル酸、2. 9 6 重量%の酢酸、0. 0 3 重量%の水、1 1 2 2 p p m のイソプロピルアセテート、および 6 5 p p m のトルエンを含んでいた。図 1 に示されているように、抽出物ストリッパーのボトムストリームを、2 つのクルードアクリル酸蒸留カラムに導入し、これらのカラムからのボトム生成物は、平均濃度が 9 6. 6 重量%のアクリル酸を含んでいた。図 1 に示されているように、クルードアクリル酸カラムの留出物ストリームは、酢酸除去カラムに供給され、留出物ストリームは平均濃度が 9 0. 4 1 重量%の酢酸を含む。

【 0 0 5 2 】 結果

クルードカラムのボトムでのアクリル酸の、抽出への供給物中のアクリル酸に対する比として定義される全収率は、本実施例では、9 5. 3 % であった。本実施例は、本発明の精製プロセスが、効率を損なうことなく、増大した処理量をこなすことができることを示している。水性アクリル酸中のアクリル酸の濃度が、3 7. 7 % から 4 4. 7 % に増大したが、精製プロセスで、抽出のための一回通過の収率は同じであり、全収率は損なわれなかった。

【 0 0 5 3 】 実施例 5 - 有機物ストリームの、水性アクリル酸ストリームに対する比を増加させた場合

4 2. 4 0 重量%のアクリル酸、2. 2 0 重量%の酢酸、および 5 3. 4 0 重量%の水を含む水性混合物を、6 9. 6 6 重量%のイソプロピルアセテート、2 8. 6 8 重量%のトルエン、0. 4 0 重量%の酢酸、0. 1 1 重量%のアクリル酸、および 1. 1 2 重量%の水を含むリサイクル溶媒混合物と、図 1 に示されているように液-液抽出器中で接触させた。結果として抽出は、アクリル酸に対する溶媒の質量比が 3. 0 5 で行われた。抽出物ストリームは 2 1. 4 5 重量%のアクリル酸、1. 2 6 重量%の酢酸、6. 5 5 重量%の水、4 6. 0 3 重量%のイソプロピルアセテート、および 1 8. 9 5 重量%のトルエンを含んでいた。抽残液ストリームは 0. 0 7 重量%のアクリル酸、0. 4 5 重量%の酢酸、および 9 2. 9 2 % の水を含んでいた。抽出物ストリームの温度は 1 7 °C、抽残液の温度は 2 8 °C であった。抽出におけるアクリル酸回収の一回通過の効率は、9 8. 7 % であった。

【 0 0 5 4 】 図 1 に示されているように、抽出物混合物を共沸蒸留カラムに供給し、抽出物ストリームから、

水、イソプロピルアセテート、およびトルエンを除去した。抽出物ストリッパのボトムは、96.74重量%のアクリル酸、2.36重量%の酢酸、0.83重量%のアクリル酸の二量体、0.01重量%の水、0.024重量%のイソプロピルアセテート、および40ppmのトルエンを含んでいた。分離は、50ミリメートル水銀絶対圧および86℃のボトム温度で行われた。抽出物ストリッパからの留出物ストリームは、8℃の重量分離装置中で、2相に分離された。有機相は、抽出にリサイクルされ、水性相は、イソプロピルアセテートおよびトルエンの回収のための抽残液ストリッパカラムに送られた。抽残液ストリッパは、99.6℃の平均パッキング (packing) 温度および760ミリメートル絶対圧で操作された。図1に示されているように、抽出物ストリッパのボトムストリームを、2つのクルードアクリル酸蒸留カラムに導入し、これらのカラムからのボトム生成物は、平均濃度が97.95重量%のアクリル酸、0.037重量%の酢酸、1.97重量%のアクリル酸の二量体を含んでいた。分離は、45ミリメートル水銀絶対圧および85℃のボトム温度で行われた。図1に示されているように、クルードアクリル酸カラムの留出物ストリームは、酢酸除去カラムに供給され、留出物ストリームは平均濃度が92.21重量%の酢酸、3.11重量%のアクリル酸、4.06重量%の水、0.69重量%のイソプロピルアセテート、および0.09重量%のトルエンを含んでいた。分離は、45ミリメートル水銀絶対圧および90℃のボトム温度で行われた。酢酸除去カラムからのボトムストリームは、さらなる精製のインターチェンジ (interchange) を提供するために、クルードカラムに戻された。クルードカラムボトムでのアクリル酸の、抽出への供給物中のアクリル酸に対する比として定義される、プロセスの全効率は、本実施例では、96.2%であった。

【0055】結果

本実施例は、抽出工程中に、有機物ストリームと水性アクリル酸ストリームの比を変える効果を示している。抽出におけるアクリル酸回収の一回通過の効率は、98.7%で、以下の比較例より2.2%改善されている。

【0056】実施例6 (比較例)

42.85重量%のアクリル酸、2.57重量%の酢酸、および52.58重量%の水を含む水性混合物を、68.46重量%のイソプロピルアセテート、29.67重量%のトルエン、0.96重量%の酢酸、0.41重量%のアクリル酸、および0.33重量%の水を含むリサイクル溶媒混合物と、図1に示されているように液-液抽出器中で接触させた。結果として抽出は、アクリル酸に対する溶媒の比率が2.67で行われた。抽出物ストリームは25.41重量%のアクリル酸、1.54重量%の酢酸、7.62重量%の水、46.27重量%のイソプロピルアセテート、および20.30重量%のト

ルエンを含んでいた。抽残液ストリームは0.59重量%のアクリル酸、1.18重量%の酢酸、2.59重量%のイソプロピルアセテート、0.04重量%のトルエン、および93.88%の水を含んでいた。抽出物ストリームの温度は14℃、抽残液の温度は28℃であった。抽出におけるアクリル酸回収の一回通過の効率は、96.5%であった。図1に示されているように、抽出物混合物を共沸蒸留カラムに供給し、抽出物ストリームから、水、イソプロピルアセテート、およびトルエンを除去した。抽出物ストリッパボトムは、95.37重量%のアクリル酸、3.62重量%の酢酸、0.96重量%のアクリル酸の二量体、0.01重量%の水、290ppmのイソプロピルアセテート、および20ppmのトルエンを含んでいた。分離は、50ミリメートル水銀絶対圧および88℃のボトム温度で行われた。抽出物ストリッパからの留出物ストリームは、8℃の重量分離装置中で、2相に分離された。有機相は、抽出にリサイクルされ、水性相は、イソプロピルアセテートおよびトルエンの回収のための抽残液ストリッパカラムに送られた。抽残液ストリッパは、99.7℃の平均パッキング温度および760ミリメートル絶対圧で操作された。図1に示されているように、抽出物ストリッパのボトムストリームを、2つのクルードアクリル酸蒸留カラムに導入し、これらのカラムからのボトム生成物は、平均濃度が96.82重量%のアクリル酸、0.097重量%の酢酸、2.23重量%のアクリル酸の二量体を含んでいた。分離は、45ミリメートル水銀絶対圧および85℃のボトム温度で行われた。図1に示されているように、クルードアクリル酸カラムの留出物ストリームは、酢酸除去カラムに供給され、留出物ストリームは平均濃度が95.01重量%の酢酸、3.51重量%のアクリル酸、および1.48重量%のイソプロピルアセテートを含んでいた。分離は、45ミリメートル水銀絶対圧および90℃のボトム温度で行われた。酢酸除去カラムからのボトムストリームは、さらなる精製のインターチェンジを提供するために、クルードカラムに戻された。クルードカラムボトムでのアクリル酸の、抽出への供給物中のアクリル酸に対する比として定義される、プロセスの全効率は、本実施例では、94.6%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の方法を示す図である。

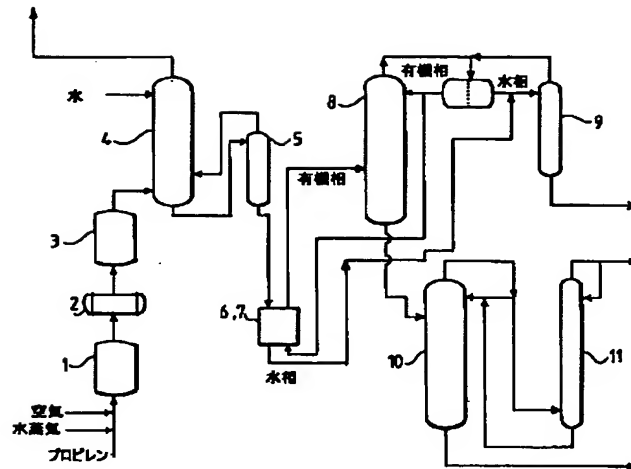
【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 熱交換器
- 3 反応器
- 4 吸収装置
- 5 軽留分ストリッパ
- 6 Podbielniak抽出器
- 7 Karrカラム

8 抽出物ストリッパー
9 抽残液ストリッパー

10 クールドラム
11 酸酢酸蒸留カラム

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 チャールズ・マイケル・ロンゼッタ
アメリカ合衆国テキサス州77059, ヒュー
ストン, クリアクレスト・ドライブ・1650
6

(72) 発明者 ピーター・デービッド・クルヘルツ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19006,
ハンティンドン・バレー, キルディア・レ
ーン・760

(72) 発明者 ドナルド・アラン・エバート
アメリカ合衆国テキサス州77062, ヒュー
ストン, ビーチャースト・ドライブ・1491
8

(72) 発明者 エレイナ・ラシー・ウィリアムズ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18610,
ブレークズリー, ティンバー・ドライブ・
1120